

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月9日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/57145 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, H05K 3/00, B41J 2/01, B41M 5/00, H05K 1/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00697
- (22) 国際出願日: 2001年2月1日 (01.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-24433 2000年2月1日 (01.02.2000) JP
特願2000-24430 2000年2月1日 (01.02.2000) JP
特願2000-385533 2000年12月19日 (19.12.2000) JP
特願2000-385532 2000年12月19日 (19.12.2000) JP
- (71) 出願人: セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田辺誠一 (TANABE, Seichi). 竹本清彦 (TAKEMOTO, Kiyohiko). 谷口 誠 (TANIGUCHI, Makoto); 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 鈴木喜三郎, 外 (SUZUKI, Kisaburo et al.); 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産室内 Nagano (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: WATER-BASED INK, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF PRINTING WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 水性インクとその製造方法、このインクを用いた印刷方法

(57) Abstract: An ink suitable for use in ink-jet printing on a printed board. The ink is a water-based ink of the photopolymerizable type which comprises a colorant, a photopolymerizable resin, a photopolymerization initiator, and an aqueous medium. The photopolymerizable resin comprises oligomer particles in an emulsified state and one or more monomers present in the oligomer particles. The water-based ink contains 5 wt.% ethylene glycol and further contains 2-pyrrolidone and N-acryloylmorpholine in a total amount of 0.1 to 10 wt.%.

(57) 要約:

本発明の課題は、プリント基板への印刷をインクジェット法で行うために好適なインクを提供することである。

このインクは、少なくとも、着色剤と、光重合性樹脂と、光重合開始剤と、水性溶媒とを含有している光重合型の水性インクである。この水性インクの光重合性樹脂は、エマルジョン状態のオリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで構成されている。この水性インクは、エチレングリコールを5重量%、2-ピロリドンおよびN-アクリロイルモルホリンを合計で0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有している。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水性インクとその製造方法、このインクを用いた印刷方法

5 技術分野

本発明は、インクジェット用の水性インクとその製造方法、およびこのインクを用いた印刷方法に関し、特に、プリント基板面等の水性溶媒が浸透しない印字面への印刷をインクジェット法で行うために好適なインクに関する。

10

背景技術

インクジェット印刷方法は、ノズルからインクの小滴を吐出して紙面等の被印字面に付着させた後、この付着したインク(以下、「インク付着物」と称する。)から溶媒を乾燥させて着色剤を被印字面に固着させることにより印字を行う方法である。この方法によれば、高解像度、高品位な画像を、高速で印刷することができる。インク

15 ジェット印刷で使用されるインクとしては、水性溶媒を主成分とし、これに着色剤と、グリセリン等の湿潤剤(目詰まりを防止する目的で添加する添加剤)とが含まれているものが一般的である。

20 しかし、被印字面が、水性溶媒が浸透し難いまたは全く浸透しない材料からなる面、例えば、普通紙面、布面、金属面、フェノール、メラミン、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチックからなる板面やフィルム面、である場合には、上述の一般的なインクジェット用インクを使用してインクジェット印刷を行うこと

25 とは難しい。

そのため、この用途では、着色剤を安定的に固着させる成分(乾燥後に被印字面に被膜として残る成分)をインクに含有することが必要となる。また、プリント基板等に印字する場合には、インクの速乾性、インク被膜の耐薬品性が高く、硬さが硬いことが要求され

る。

この要求に対応できるインクとしては、例えば日本国特開平 3 - 2 1 6 3 7 9 号公報に、着色剤と、紫外線の付与によって高分子化する成分（重合性モノマーまたはオリゴマーと光重合開始剤）とを含有するインクジェット用インクが開示されている。また、米国特許 5, 6 2 3, 0 0 1 号には、水と、水と混和できて紫外線で硬化される重合材料（オリゴマーまたはオリゴマーとモノマーの混合物）と、光重合開始剤と、着色剤とを含有するインクジェット用インクが開示されている。

10 さらに、日本国特開平 3 - 2 2 0 2 1 8 号公報には、ポリウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、N-ビニルピロリドンと、アクリロイルモルホリンと、光開始剤と、顔料とを含有する紫外線硬化型のスクリーン印刷用インク組成物が開示されている。

これらの公報に記載のインクによれば、インクを被印字面に付着させた後に紫外線を照射することで、インク付着物中の光重合開始剤が活性化されて重合性オリゴマーおよび／またはモノマーの重合反応が生じ、この重合物がインク付着物中の着色剤を被印字面に固着させる。そのため、インク付着物が短時間で乾燥できるとともに、耐薬品性が高くて硬いインク被膜が得られ、色濃度が高く滲みやムラの少ない印字が実現できると期待されている。

20 しかしながら、これらの公報に記載のインクには、インクジェット印刷用インクとしての印字安定性およびインク被膜強度の点で、さらなる改善の余地がある。

本発明の主な課題は、光重合型の水性インクとして、インクジェット印刷で使用した場合の印字安定性が著しく高く、光照射後に得られるインク被膜強度が著しく高いインク、例えばプリント基板へのインクジェット印刷用として好適なインクを提供することである。

発明の開示

- 上記課題を解決するために、本発明は、少なくとも、着色剤と、光重合性樹脂と、光重合開始剤と、水性溶媒とを含有している光重合型の水性インクにおいて、光重合性樹脂は、エマルジョン状態のオリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで構成され、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンのいずれか1種または2種以上からなる極性溶媒を、0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有していることを特徴とする水性インクを提供する。(請求項1)

- このインクによれば、光重合性樹脂が、エマルジョン状態のオリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで構成されているため、光重合性樹脂がインク中に均一に分散された状態が長期間保持される。また、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンのいずれか1種または2種以上からなる極性溶媒を、0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有しているため、インクジェット印刷で使用した時の印字安定性が著しく高くなる。

- 本発明の水性インクにおいて、前記極性溶媒としては、2-ピロリドンおよびN-アクリロイルモルホリンを含有することが好ましい。(請求項2)

これにより、本発明の水性インクは、インクジェット印刷で使用した場合の印字安定性が著しく高く、光照射後に得られるインク被膜強度が著しく高くなる。

- 本発明はまた、少なくとも、着色剤と、光重合性樹脂と、光重合開始剤と、水性溶媒とを含有している光重合型の水性インクにおいて、光重合性樹脂と反応する反応基(ビニル基、アクリル基、メタクリル基等)を有する極性溶媒を含有していることを特徴とする水

性インクを提供する。(請求項3)

前記極性溶媒のインク中の含有率は、例えば0.1重量%以上10重量%以下とし、好ましくは1重量%以上7重量%以下とする。

このインクは、高い保存安定性を示し、インクジェット印刷で使
5 用した場合の印字安定性が著しく高く、得られたインク被膜の強度
および耐薬品性に優れたものとなる。このような利点を得られる理
由は、光重合性樹脂と反応する反応基を有する極性溶媒の下記
の・・・の作用によるものと思われる。

・この溶媒の極性が、印字安定性を確保するために用いられてい
10 る一般的な界面活性物質に比べて大きく、水に対する溶解能が大き
いために、着色剤と、光重合性樹脂との分散性を崩さず、また他の
インク組成物を構成する成分を安定に溶解または分散させること
ができる。この溶媒は、分子構造中に重合性反応基があるために、
膜中の架橋密度を高くできる。

15 この溶媒の代表的なものとしては、N-アクリロイルモルホリン
やN-ビニル-2-ピロリドンが挙げられる。

この水性インクにおいて、光重合性樹脂は、エマルジョン状態の
オリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで
構成されていることが好ましい。(請求項4)

20 本発明において使用可能なオリゴマーとしては、ポリエステルア
クリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、
ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、アルキドアクリ
レート、ポリオールアクリレート等が挙げられる。これらのうち、
ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレートを使用する
25 ことが好ましい。

本発明において使用可能なオリゴマーの分子量は500~20,000であり、500~10,000であることが好ましい。

本発明のインクにおいて、オリゴマーの含有率は、1重量%以上

5 0 重量%以下の範囲とし、好ましくは3 重量%以上3 0 重量%以下の範囲とする。

本発明において使用可能なモノマーとしては、単官能性のアクリレートおよびメタクリレート、多官能性のアクリレートおよびメタ
5 クリレートが挙げられる。低分子ポリオールのアクリレートおよびメタクリレート構造を有しているこれらのモノマーは、低粘度で硬化性が速いという特徴を有する。

本発明において使用可能なモノマーの代表的な例を以下に示す。
ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ
10 アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシビオベリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、ジペンタエリストールヘキサアクリレート、
15 アクロイルモルホリン、2-フェノキシエチルアクリレート、フタル酸水素-(2, 2, 2-トリアクロイルオキシメチル)エチル、ジペンタエリストールポリアクリレート、ジペンタエリストールポリアクリレート等。

これらのうち好ましいモノマーは、アクロイルモルホリン、2-フェノキシエチルアクリレート、フタル酸水素-(2, 2, 2-ト
20 リアクロイルオキシメチル)エチル、ジペンタエリストールポリアクリレート、ジペンタエリストールポリアクリレートである。

本発明で使用可能なモノマーの分子量は1 0 0 ~ 3, 0 0 0 の範囲であり、好ましくは1 0 0 ~ 2, 0 0 0 の範囲である。

本発明のインクにおいて、モノマーの含有率は、1 重量%以上7
25 0 重量%以下の範囲とし、好ましくは3 重量%以上5 0 重量%以下の範囲とする。

なお、オリゴマーとモノマーは共重合されて3次元化されるため、インク中のオリゴマーとモノマーの存在比は、重合効率、重合速度、

重合後の収縮率、重合体の被膜強度等を考慮して設定する必要がある。具体的には、インク中のオリゴマーとモノマーの存在比が、オリゴマー：モノマー＝95：5～40：60の範囲、好ましくは90：10～50：50の範囲となるようにする。

- 5 本発明のインクで使用可能な光重合開始剤としては、例えば、250nm～450nm程度の領域の紫外線を吸収して、ラジカルまたはイオンを生成することにより、光重合性樹脂（オリゴマーおよびモノマー）の重合を開始させるものが挙げられる。

- 本発明のインクで使用可能な光重合開始剤の代表的なものを以下に示す。ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、
10 イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、
1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、ベンジル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾ
フェノン、クロロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イ
15 ソプロピルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、ポリ塩化
ポリフェニル、ヘキサクロロベンゼン等。

これらのうち好ましい光重合開始剤は、イソブチルベンゾインエーテル、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムである。

- 20 本発明のインクで使用可能な光重合開始剤は、以下の商品名で発売されており、容易に入手可能である。Vicure 10、30 (Stauffer Chemical社製)、Irgacure 184、
651、2959、907、369、1700、1800、185
0、819 (チバススペシャルティケミカルズ社製)、Darocur
25 re 1173 (EM Chemical社製)、Quantacure CTX、ITX (Aceto Chemical社製)、Lucirin TPO (BASF社製)。

本発明のインクにおいて着色剤としては、水に分散可能な着色剤

であれば、顔料および染料のいずれもが使用可能である。特に被印字面がプリント基板等である場合には、顔料を用いることが好ましい。

5 顔料としては、無機顔料および有機顔料のいずれを使用してもよい。無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等を使用することができる。カーボンブラックとしては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものを使用できる。

10 有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ
15 顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

本発明のインクにおいて、着色剤は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた着色剤分散液として、添加されることが好ましい。この分散剤としては、着色剤分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することが好
20 ましい。なお、この着色分散液に含まれる分散剤および界面活性剤は、着色剤以外のインク成分の分散剤および界面活性剤としても当然に機能する。

本発明のインクにおいて、着色剤の含有率は1重量%以上50重量%以下とし、好ましくは2重量%以上30重量%以下とする。

25 本発明のインクは、水性溶媒として、水、または水と低沸点の水溶性有機溶剤との混合物を含有する。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射や過酸化水素添加等により滅菌した

水を用いると、インクを長期保存した場合でもカビやバクテリアの発生を防止することができるため好適である。

低沸点の水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*s*e*c*-ブタノール、*t*e*r*t-ブタノール、*i*s*o*-ブタノール、*n*-ペンタノール等が挙げられる。これらのうち、特に、一価のアルコールを使用することが好ましい。これらの溶剤を使用することにより、インクの乾燥時間を短くすることができる。

本発明のインクに、水性溶媒として、低沸点有機溶剤を添加する場合には、その添加量を0.1重量%以上10重量%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上5重量%以下とする。

本発明の水性インクは、前記極性溶媒以外の高沸点有機溶剤からなる湿潤剤を含有することが好ましい。（請求項5）

本発明のインクに湿潤剤として添加する高沸点有機溶媒剤の具体例を以下に挙げる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等。

本発明のインクにおいて、湿潤剤の含有率は 0.5 重量%以上 40 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 2 重量%以上 20 重量%以下とする。

5 本発明のインクには、多価金属塩、またはポリアリルアミン若しくはその誘導体、無機酸化物コロイド、湿潤剤、pH 調製剤、防腐剤、防かび剤等が含まれていてもよい。

本発明の水性インクは、前記オリゴマーとしてウレタン系オリゴマーを、3 重量%以上 10 重量%以下の範囲で含有し、前記モノマーとしてジベンタエリスリトールポリアクリレートを、3 重量%以上 10 重量%以下の範囲で含有し、2-ピロリドンおよび N-アクリロイルモルホリンを、合計で 0.1 重量%以上 10 重量%以下の割合で含有し、光重合開始剤を 0.3 重量%以上 2.0 重量%以下の割合で含有し、エチレングリコールを 2 重量%以上 20 重量%以下の割合で含有し、着色剤として二酸化チタン粒子からなる顔料を、
15 3 重量%以上 20 重量%以下の割合で含有することが好ましい。

(請求項 6)

本発明は、また、本発明の水性インクの製造方法であって、オリゴマーが水に分散されているエマルジョンにモノマーを添加して攪拌することにより、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内にモノマーを存在させる工程を行った後に、この工程で得られた液体に対して光重合性樹脂以外の成分を添加することを特徴とするインク製造方法を提供する。(請求項 7)

この方法において、光重合開始剤は、前記工程でモノマーとともにエマルジョンに添加されてもよいし、前記工程で得られた液体に対して添加してもよい。(請求項 8)

本発明はまた、本発明の水性インクをインクジェット装置で吐出することにより、被印字面に前記インクを所定形状に付着させた後、被印字面に対して光照射を行うことにより、付着したインク中の光

重合性樹脂を重合させて着色剤を被印字面に固着することを特徴とするインクジェット印刷方法を提供する。(請求項 9)

この方法においては、紫外線照射により活性化される光重合開始剤を含有するインクを用い、前記光照射として紫外線照射を行うことが好ましい。(請求項 10)

この場合には、紫外線照度 $100 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で紫外線照射を行うことが好ましい。(請求項 11)

これにより、重合反応が十分に行われ、且つ紫外線照射による着色剤の退色が防止できる。より好ましい紫外線照度は $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

紫外線照射に使用する光源としては、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等を使用することができる。これらのランプは、例えば Fusion System 社から、H ランプ、D ランプ、V ランプ等として市販されている。

本発明のインクジェット印刷方法においては、光照射を行う前、光照射と同時、または光照射の後のいずれかのタイミングで加熱を行うことにより、インク付着物中の水性溶媒を蒸発させることが好ましい。これにより、重合反応が効率良く行われるため、より硬く耐薬品性の高いインク被膜が短時間で形成される。

この加熱方法としては、被印字面に熱源を接触させて加熱する方法、被印字面に熱源を接触させずに、赤外線やマイクロウェーブ(2, 450 MHz 程度に極大波長を持つ電磁波)等を照射したり、熱風を吹き付ける方法等が挙げられる。

本発明はまた、本発明のインクジェット印刷方法で印字された印刷物を提供する。(請求項 12)

本発明はまた、前記水性インクとして、二酸化チタン粒子からなる顔料を着色剤として含むものを用い、本発明のインクジェット印

刷方法でプリント基板に印字を行うことを特徴とするプリント基板の製造方法を提供する。（請求項 13）

- 本発明はまた、前記水性インクとして、二酸化チタン粒子からなる顔料を着色剤として含むものを用い、本発明のインクジェット印刷方法で印字されたプリント基板を提供する。（請求項 14）

発明を実施するための最良の形態

〔第 1 実施形態〕

- ウレタン系オリゴマーが水に分散されているエマルジョンとして、アシピア（株）製の「NR-445」を用意した。このエマルジョン中のオリゴマー含有率は 38 重量％である。

着色剤 A として、二酸化チタン（白色顔料）が水に分散されている分散液を用意した。この分散液中の二酸化チタン含有率は 55 重量％である。

- 着色剤 B として、カーボンブラック（黒色顔料）が水に分散されている分散液を用意した。この分散液中のカーボンブラック含有率は 30 重量％である。

モノマーとして、新中村化学（株）製のジペンタエリスリトールポリアクリレート「A-9530」を用意した。

- 光重合開始剤として、チバススペシャルティケミカルズ（株）製の「イルガキュア 1700」を用意した。

湿潤剤として、エチレングリコールを用意した。

本発明で特に添加する極性溶媒として 2-ピロリドンを用意した。

- 水性溶媒として純水を用意した。

これらの材料を用い、先ず、液状のモノマーに光重合開始剤を混合した混合液を調製する。次に、高速遊星運動式混合装置を用い、オリゴマーのエマルジョンを攪拌しながら、前記混合液をゆっくり

添加する。これにより水飴状の高粘度液体が得られる。

この液体は、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内にモノマーと光重合開始剤が存在している液体である。この液体に、純水と、着色剤 A または B と、エチレングリコールと、2-ピロリドンを追加してさらに攪拌する。これにより、二酸化チタンまたはカーボンブラックからなる顔料（着色剤）と、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内にモノマーが存在している光重合性樹脂と、エチレングリコールと、2-ピロリドンと、光重合開始剤（オリゴマー粒子内に存在）とを含有している光重合型の水性インクを得る。

10 なお、このインクの作製に際しては、光（特に紫外線）を遮断した環境下で行うことが好ましい。これに加えて、インクの保存環境も光（特に紫外線）を遮断した環境とすることにより、高い保存安定性が得られる。

（No. 1-1）

15 着色剤 A（二酸化チタンからなる顔料）を用い、上述の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 A の分散液：28.0 重量部、オリゴマーのエマルジョン：20.0 重量部、モノマー：8.0 重量部、光重合開始剤：1.5 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：2.0 重量部、純水：35.5 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：15.4 重量％、オリゴマー：7.6 重量％、モノマー：8.0 重量％、光重合開始剤：1.5 重量％、エチレングリコール：5.0 重量％、2-ピロリドン：2.0 重量％となる。

25 （No. 1-2）

着色剤 A（二酸化チタンからなる顔料）を用い、上述の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 A の分散液：28.0 重量部、オリゴマーのエマルジョン：20.0 重量部、モノマー：

8.0重量部、光重合開始剤：1.5重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：32.5重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：15.4重量%、オリゴマー：7.6重量%、モノマー：8.0重量%、光重合開始剤：1.5重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 1-3)

着色剤A（二酸化チタンからなる顔料）を用い、上述の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Aの分散液：28.0重量部、オリゴマーのエマルジョン：20.0重量部、モノマー：8.0重量部、光重合開始剤：1.5重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：8.0重量部、純水：29.5重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：15.4重量%、オリゴマー：7.6重量%、モノマー：8.0重量%、光重合開始剤：1.5重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：8.0重量%となる。

(No. 1-4)

着色剤B（カーボンブラックからなる顔料）を用い、上述の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Bの分散液：33.0重量部、オリゴマーのエマルジョン：20.0重量部、モノマー：8.0重量部、光重合開始剤：1.5重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：27.5重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、カーボンブラック粒子：9.9重量%、オリゴマー：7.6重量%、モノマー：8.0重量%、光重合開始剤：1.5重量%、エチレングリコール：

5. 0 重量%、2-ピロリドン：5. 0 重量%となる。

(No. 1-5)

着色剤 A (二酸化チタンからなる顔料) を用い、上述の方法で水性インクを作製した。ただし、2-ピロリドンは添加しなかった。

5 各成分の添加量は、着色剤 A の分散液：28. 0 重量部、オリゴマーのエマルジョン：20. 0 重量部、モノマー：8. 0 重量部、光重合開始剤：1. 5 重量部、エチレングリコール：5. 0 重量部、純水：37. 5 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：15. 4 重量%、オリゴマー：7. 6 重量%、モノマー：8. 0 重量%、光重合開始剤：1. 5 重量%、エチレングリコール：5. 0 重量%となる。

(インクジェット印刷による印字)

No. 1-1~1-5 の各インクを、セイコーエプソン (株) 製のインクジェットプリンター「MJ510C」のヘッド (64 個のノズル) に充填して、各インクを用いた印字試験を行った。

先ず、このヘッドから普通紙面に向けてインクを吐出することにより、紙面に所定文字の形状でインク付着物を形成した。次に、この普通紙面に対してメタルハライドランプから波長 365 nm の紫外線を照射した。紫外線照射は、紫外線照度 2000 mJ/cm² の条件で行った。これにより、インク付着物中の光重合性樹脂が重合して着色剤を含有するインク被膜となり、着色剤が紙面に固着された。その結果、普通紙面に所定文字の印字がなされた。

また、各インクを、前記ヘッドから、太陽インキ製造 (株) 製のレジスト「PSR4000」からなる膜が形成されたプリント基板面に同様に吐出することにより、所定文字の形状でインク付着物を形成した。次に、このプリント基板を 50℃で 10 分間加熱した後、メタルハライドランプから波長 365 nm の紫外線を照射した。紫

外線照射は、紫外線照度 2000 mJ/cm^2 の条件で行った。これにより、インク付着物中の光重合性樹脂が重合して着色剤を含有するインク被膜となり、着色剤がプリント基板面に固着された。その結果、プリント基板面に所定文字の印字がなされた。

5 (クリーニング回復性)

- No. 1-1~1-5 の各インクを用い、上記印字試験と同じ方法で、A4 の普通紙 100 枚に連続して印字を行うことを 10 回繰り返した。ただし、最初の印字はノズル内を溶剤で洗浄するクリーニング処理がなされたヘッドを用いて行い、連続印字を 1 回行う毎に、印字が正常になされているかどうかをチェックするとともに、次の印字は再び同じヘッドをクリーニングして使用した。この 10 回の印字のうち印字が正常になされていた回数を調べた。

(連続印字安定性)

- No. 1-1~1-5 の各インクを用い、上記印字試験と同じ方法で、A4 の普通紙 500 枚に連続して印字を行った後に、500 枚目の印字が欠陥なく行われたかどうかを調べた。この試験は 5 回を行った。

(鉛筆硬度試験)

- No. 1-1~1-5 の各インクを用い、上記印字試験と同じ方法でプリント基板面に印字を行い、「JIS K5400 (鉛筆引っ掻き試験手書き法)」で規定されている方法に従って、印字物の鉛筆硬度を測定した。

(耐薬品性)

- No. 1-1~1-5 の各インクを用い、上記印字試験と同じ方法でプリント基板面に印字を行った後、このプリント基板をエタノール中に 5 分間浸漬した。次に、取り出したプリント基板の印字部分を歯ブラシで往復 5 回擦ることにより、印字部分の耐薬品性を調べた。その結果、印字が全く剥がれなかった場合を「A」、印字の

一部が剥がれた場合を「B」、印字の全部が剥がれた場合を「C」で評価した。

これらの性能評価の結果を表1に示す。

この表1から、2-ピロリドンを2.0～8.0重量%の範囲で
5 含むNo. 1-1～1-4のインクは、2-ピロリドンを含まない
No. 1-5（比較例）のインクと比較して、インク被膜強度および耐薬品性を保持しながら、インクジェット印刷用インクとして使用した場合のクリーニング回復性および連続印字安定性に優れていることが分かる。

10 [第2実施形態]

本発明で特に添加する極性溶媒としてN-ビニル-2-ピロリドンを使用した以外は、第1実施形態と同じ方法でNo. 2-1～2-4の水性インクを作製した。また、比較例に相当するNo. 2-5のインクとして、前記No. 1-5と同じインクを用意した。
15 これらの各インクを用いて第1実施形態と同じ方法で性能評価を行った。各インクの組成と性能評価の結果を表2に示す。

この表2から、N-ビニル-2-ピロリドンを2.0～8.0重量%の範囲で含むNo. 2-1～2-4のインクは、N-ビニル-2-ピロリドンを含まないNo. 2-5（比較例）のインクと比較
20 して、インク被膜強度および耐薬品性を保持しながら、インクジェット印刷用インクとして使用した場合のクリーニング回復性および連続印字安定性に優れていることが分かる。

[第3実施形態]

本発明で特に添加する極性溶媒としてN-アクリロイルモルホリンを使用した以外は、第1実施形態と同じ方法でNo. 3-1～3-4の水性インクを作製した。また、比較例に相当するNo. 3-5のインクとして、前記No. 1-5と同じインクを用意した。
25 また、No. 3-6のインクとして、前記No. 1-2と同じインク

(N-アクリロイルモルホリンの代わりに2-ピロリドンを含むインク)を用意した。

これらの各インクを用いて、第1実施形態と同じクリーニング回復性試験、鉛筆硬度試験、耐薬品性試験を行った。また、連続印字安定性を調べる試験として、第1実施形態と同様にA4の普通紙500枚に連続して印字を行った後に、500枚目の印字のドット抜けと吐出曲がりについて調べた。

「ドット抜け試験」では、ノズルからインクが吐出されなかったために印字中のドットが抜けた数を調べた。この数は、64個あるノズルのうちのインクが吐出されなかったノズル数に相当する。

「吐出曲がり試験」では、64個あるノズルのうちノズルからインクが真下に吐出されず、斜めに吐出されたノズルの数を調べた。

各インクの組成と性能評価の結果を表3に示す。

この表3から、N-アクリロイルモルホリンを2.0~8.0重量%の範囲で含むNo. 3-1~3-4のインクは、N-アクリロイルモルホリンを含まないNo. 3-5(比較例)のインクと比較して、インク被膜強度および耐薬品性を保持しながら、インクジェット印刷用インクとして使用した場合のクリーニング回復性および連続印字安定性に優れていることが分かる。

また、N-アクリロイルモルホリンを含むNo. 3-1~3-4のインクは、N-アクリロイルモルホリンではなく2-ピロリドンを含むNo. 3-6のインクと比較して、鉛筆硬度が高く、インク被膜強度が特に良好であることが分かる。

[第4実施形態]

第1実施形態と同じ材料を用い第1実施形態と同じ方法で、インク成分の配合比が異なるNo. 4-1~4-17のインクを作製した。ただし、着色剤Aの代わりに、二酸化チタン(白色顔料)が60重量%の含有率で水に分散されている分散液(着色剤C)を用意

した。

(No. 4-1)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 A の分散液：8.3 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：55.3 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：5.0 重量%、オリゴマー：7.0 重量%、モノマー：7.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-2)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：46.9 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0 重量%、オリゴマー：7.0 重量%、モノマー：7.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-3)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：25.0 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレン

グリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：38.6重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：15.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-4)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Cの分散液：33.3重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：1.0重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：30.3重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：20.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-5)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Cの分散液：16.7重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：0.3重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：47.6重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：0.3重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-6)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：26.3 重量部、
5 モノマー：3.0 重量部、光重合開始剤：2.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：42.0 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0 重量%、オリゴマー：10.0 重量%、モノマー：
10 3.0 重量%、光重合開始剤：2.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-7)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散
15 液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：7.9 重量部、モノマー：10.0 重量部、光重合開始剤：2.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：53.4 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン
20 粒子：10.0 重量%、オリゴマー：3.0 重量%、モノマー：10.0 重量%、光重合開始剤：2.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-8)

着色剤 B (カーボンブラックからなる顔料) を用い、第 1 実施形
25 態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 B の分散液：33.3 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、

純水：30.3重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、カーボンブラック粒子：10.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-9)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Cの分散液：1.7重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：1.0重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：58.6重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：1.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-10)

着色剤B（カーボンブラックからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Bの分散液：3.3重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：1.0重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：61.2重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、カーボンブラック粒子：1.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

(No. 4-11)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：41.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：21.9 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：25.0 重量%、オリゴマー：7.0 重量%、モノマー：7.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-12)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：1.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：52.9 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0 重量%、オリゴマー：7.0 重量%、モノマー：7.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

(No. 4-13)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：2.6 重量部、モノマー：1.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：62.7 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0重量%、オリゴマー：1.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

5 (No. 4-14)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Cの分散液：16.7重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：0.1重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：47.8重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：0.1重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

15 (No. 4-15)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤Cの分散液：5.0重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4重量部、モノマー：7.0重量部、光重合開始剤：1.0重量部、エチレングリコール：5.0重量部、2-ピロリドン：5.0重量部、純水：58.6重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：3.0重量%、オリゴマー：7.0重量%、モノマー：7.0重量%、光重合開始剤：1.0重量%、エチレングリコール：5.0重量%、2-ピロリドン：5.0重量%となる。

25 (No. 4-16)

着色剤C（二酸化チタンからなる顔料）を用い、第1実施形態の

方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：39.5 重量部、モノマー：7.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：525.8 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0 重量%、オリゴマー：15.0 重量%、モノマー：7.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

10 (No. 4-17)

着色剤 C (二酸化チタンからなる顔料) を用い、第 1 実施形態の方法で水性インクを作製した。各成分の添加量は、着色剤 C の分散液：16.7 重量部、オリゴマーのエマルジョン：18.4 重量部、モノマー：15.0 重量部、光重合開始剤：1.0 重量部、エチレングリコール：5.0 重量部、2-ピロリドン：5.0 重量部、純水：38.9 重量部とした。

これにより、得られたインク中の各成分の含有率は、二酸化チタン粒子：10.0 重量%、オリゴマー：7.0 重量%、モノマー：15.0 重量%、光重合開始剤：1.0 重量%、エチレングリコール：5.0 重量%、2-ピロリドン：5.0 重量%となる。

このようにして、二酸化チタンまたはカーボンブラックと、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内にモノマーが存在している光重合性樹脂と、エチレングリコールと、2-ピロリドンと、光重合開始剤とを含有している光重合型の水性インクが得られた。No. 4-1~4-17 の各インクにおいて、2-ピロリドンの含有率およびエチレングリコールはそれぞれ 5 重量%で一定であるが、その他の成分の含有率は異なる。

これらの各インクの性能評価を行った。まず、各インクの分散安

定性を調べる試験として、各インクを常温で1週間静置した後のインクの分散状態を調べた。その結果、インク中に沈殿物が全く生じていなかった場合を「○」、沈殿物が生じていたり層分離が生じていた場合を「×」とした。

- 5 また、各インクの吐出性を調べる試験として、各インクを第1実施形態と同じインクジェットプリンター「MJ510C」のヘッドに充填して、ヘッドのノズルからインクが吐出できるかどうかを調べた。吐出できた場合を「○」、吐出できなかった場合を「×」とした。
- 10 また、各インクについて、第1実施形態と同じクリーニング回復性試験および鉛筆硬度試験を行った。印字条件は第1実施形態の印字試験と同じにした。

- さらに、各インクの印字濃度を調べる試験として、第1実施形態
- 15 の印字試験と同じ印字条件で、同じプリント基板に対する印字試験を行い、印字された文字が目視で確認できるかどうかを調べた。視認できた場合を「○」、視認できなかった場合を「×」とした。

各インクの組成と性能評価の結果を表4に示す。

- この表4から、この構成の水性インクにおける各成分の含有率について以下のことが分かる。着色剤の含有率については、3.0重量%以上であるとプリント基板への印字が目視で確認でき、25.0重量%になるとインクが吐出できなくなる。
- 20

- オリゴマーの含有率については、1.0重量%であるとインクの分散安定性およびインクジェットノズルからの吐出性が悪く、紫外
- 25 線を照射してもインク被膜が十分に硬化されない。15.0重量%であるとインクがインクジェットノズルから吐出できない。

モノマーの含有率については、1.0重量%であるとインク被膜の硬さが不十分である。15.0重量%であると、インクの分散安

定性が悪く沈殿物が生じるとともに、インクがインクジェットノズルから吐出できない。

光重合開始剤の含有率については、0.1重量%であるとインク被膜の硬さが不十分である。なお、光重合開始剤を2.0重量%を超えて含有させても光重合開始剤の効果は変わらない。

以上のことから、二酸化チタンまたはカーボンブラックを3重量%以上20重量%以下の割合で含有し、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内にモノマーが存在している光重合性樹脂を、オリゴマー(ウレタン系オリゴマーおよびモノマー(ペンタエリスリトールポリアクリレート)各々3重量%以上10重量%以下の割合で含有し、エチレングリコールを5重量%含有し、2-ピロリドンと5重量%含有し、光重合開始剤を0.3重量%以上2.0重量%以下の割合で含有している光重合型の水性インクは、インクの分散安定性、インクジェットノズルからの吐出性、インクジェット印刷による連続印字性、インク被膜の硬度、プリント基板への印字特性の全ての点において良好であることが分かる。

[第5実施形態]

第1実施形態と同じ材料を用い第1実施形態と同じ方法で、インク成分の配合比が異なるNo. 5-1~5-10のインクを作製した。

この実施形態では、本発明で特に添加する極性溶媒として、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンのいずれかを、または2-ピロリドンとN-アクリロイルモルホリンの両方を表5に示す各含有率で含有させた。

着色剤としては、第1実施形態で挙げた着色剤A(二酸化チタンからなる顔料)を、インク中の含有率が15.4重量%となるように含有させた。オリゴマーはインク中の含有率が7.0重量%となるように含有させた。モノマーの含有率を7.0重量%、光重合開

始剤の含有率を1.0重量%、エチレングリコールの含有率を5.0重量%とした。

これらの各インクの性能評価を行った。まず、各インクの分散安定性を調べる試験として、各インクを50℃のオープンに10日間
5 放置した後のインクの分散状態を調べた。その結果、インク分散状態に変化がなかった場合を「○」、凝集物が発生して沈殿物していた場合を「×」とした。また、各インクについて、第1実施形態と同じクリーニング回復性試験を行った。印字条件は第1実施形態の印字試験と同じにした。

10 各インクの組成と性能評価の結果を表5に示す。

この表5から、本発明で特に添加する極性溶媒として、No. 5-1, 5-5, 5-6のように、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンのいずれかを単独でインク中に10重量%含有させた場合よりも、No. 5-2~
15 5-4のように、2-ピロリドンとN-アクリロイルモルホリンの両方を合計含有率で10重量%となるように含有させた場合の方が、クリーニング回復性が高いことが分かる。これらのうち、2-ピロリドンとN-アクリロイルモルホリンを1:1で含有するNo. 5-3は、クリーニング回復性が特に高く、インクジェット印刷用
20 インクとして特に優れていることが分かる。

また、No. 5-7は、2-ピロリドンとN-アクリロイルモルホリンを1:1で含有し、インク中の合計含有率が4.0重量%であるが、No. 5-1, 5-5, 5-6のように、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンの
25 のいずれかを単独でインク中の合計含有率10.0重量%含有している場合よりも、クリーニング回復性に優れていることが分かる。

さらに、No. 5-8~5-10のように、2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンの

いずれかを単独でインク中に 12.0 重量%含有させると、分散安定性およびクリーニング回復性が悪くなり、この実施形態の組成のインクでは、インクジェット印刷用インクとして好適には使用できないことが分かる。

[表1]

No.	インク組成の違い(wt%)		性 能 評 価			
	2-ヒロリドン	顔料	クリーニング回復性	印字安定性	鉛筆硬度	耐薬品性
1-1	2.0	TiO ₂ 15.4	8/10	3/5	3H	A
1-2	5.0	TiO ₂ 15.4	8/10	3/5	3H	A
1-3	8.0	TiO ₂ 15.4	7/10	3/5	3H	A
1-4	5.0	C.B. 9.9	9/10	4/5	4H	A
1-5	0.0	TiO ₂ 15.4	2/10	0/5	3H	A

※共通成分：ポリマー7.6wt%, モノマー8.0wt%, 開始剤1.5wt%, エチルアルコール5wt%, 残部水

[表2]

No.	インク組成の違い(wt%)		性 能 評 価			
	N-ヒロリ2-ヒロリドン	顔料	クリーニング回復性	印字安定性	鉛筆硬度	耐薬品性
2-1	2.0	TiO ₂ 15.4	8/10	4/5	3H	A
2-2	5.0	TiO ₂ 15.4	7/10	3/5	3H	A
2-3	8.0	TiO ₂ 15.4	7/10	3/5	3H	A
2-4	5.0	C.B. 9.9	9/10	4/5	4H	A
2-5	0.0	TiO ₂ 15.4	2/10	0/5	3H	A

※共通成分：ポリマー7.6wt%, モノマー8.0wt%, 開始剤1.5wt%, エチルアルコール5wt%, 残部水

[表3]

No.	インク組成の違い(wt%)		性 能 評 価				
	N-アクリル モノリドン	顔料	クリーニング 回復性	ドット 抜け	吐出 曲がり	鉛筆硬度	耐薬品性
3-1	2.0	TiO ₂ 15.4	8/10	3/64	7/64	4H	A
3-2	5.0	TiO ₂ 15.4	10/10	1/64	5/64	5H	A
3-3	8.0	TiO ₂ 15.4	10/10	2/64	10/64	5H	A
3-4	5.0	C.B. 9.9	10/10	0/64	6/64	5H	A
3-5	0.0	TiO ₂ 15.4	2/10	10/64	35/64	3H	A
3-6	5.0(P)	TiO ₂ 15.4	8/10	5/64	15/64	3H	A

※共通成分：ポリマー7.6wt%, モノマー8.0wt%, 開始剤1.5wt%, エチルアルコール5wt%, 残部水

[表4]

No.	インク組成の違い (wt%)				性 能 評 価				
	顔料	ポリマー	モノマー	開始剤	分散安定性	吐出性	クリーニング回復性	印字濃度	鉛筆硬度
4-1	5.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	○	○	10/10	○	5 H
4-2	10.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	○	○	8/10	○	5 H
4-3	15.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	○	○	8/10	○	4 H
4-4	20.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	○	○	7/10	○	3 H
4-5	10.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	0.3	○	○	9/10	○	3 H
4-6	10.0 (TiO ₂)	10.0	3.0	2.0	○	○	8/10	○	4 H
4-7	10.0 (TiO ₂)	3.0	10.0	2.0	○	○	6/10	○	3 H
4-8	10.0 (C.B.)	7.0	7.0	1.0	○	○	9/10	○	5 H
4-9	1.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	○	○	9/10	×	4 H
4-10	1.0 (C.B.)	7.0	7.0	1.0	○	○	10/10	×	5 H
4-11	25.0 (TiO ₂)	7.0	7.0	1.0	×	×	—	—	—
4-12	10.0 (TiO ₂)	7.0	1.0	1.0	○	○	9/10	○	H
4-13	10.0 (TiO ₂)	1.0	7.0	1.0	×	×	—	—	—
4-14	10.0 (TiO ₂)	10.0	7.0	0.1	○	○	9/10	○	2 B
4-15	3.0 (TiO ₂)	7.0	1.0	1.0	○	○	8/10	○	2 H
4-16	10.0 (TiO ₂)	15.0	7.0	1.0	×	×	—	—	—
4-17	10.0 (TiO ₂)	7.0	15.0	1.0	×	×	—	—	—

※共通成分：エチレン/グリコール5wt%, 2-ピリジン5wt%, 残部水

[表5]

No.	成分組成の違い(wt%)			性能評価	
	2-ヒロリドン	N-アクリルホルミリン	N-ヒル2-ヒロリドン	分散安定	クリーニング回復性
5-1	0	10.0	0	○	7/10
5-2	2.0	8.0	0	○	8/10
5-3	5.0	5.0	0	○	9/10
5-4	8.0	2.0	0	○	8/10
5-5	10.0	0	0	○	7/10
5-6	0	0	10.0	○	7/10
5-7	2.0	2.0	0	○	8/10
5-8	0	12.0	0	×	0/10
5-9	12.0	0	0	×	0/10
5-10	0	0	12.0	×	0/10

※共通成分：TiO₂15.4wt%, ポリマー7.0wt%, モノマー7.0wt%, 開始剤1.0wt%,
 フェリシクロール5wt%, 残部水

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の光重合型水性インクによれば、インク被膜の強度や耐薬品性を保持しながら、インクジェット印刷用インクとして優れた性質（分散安定性、印字安定性、クリーニング

5 回復性等）が得られる。

特に、インク中に 2-ピロリドンおよび N-アクリロイルモルホリンを合計含有率が 10.0 重量%以下となる割合で含有させることによって、インクジェット印刷用インクとして優れた性質（分散安定性やクリーニング回復性等）が得られる。

10 特に、光重合性樹脂と反応する反応基を有する極性溶媒を含有させることにより、インクジェット印刷で使用した場合の印字安定性が著しく高く、光照射後に得られるインク被膜強度が著しく高くなる。

また、本発明のインクジェット印刷方法によれば、プリント基板
15 への印字も可能である。従来、プリント基板への印字はスクリーン印刷で行われていたが、本発明の方法によりインクジェット印刷で行うことにより、プリント基板への印字の際にインクの使用量を大幅に少なくすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも、着色剤と、光重合性樹脂と、光重合開始剤と、水性溶媒とを含有している光重合型の水性インクにおいて、
- 5 光重合性樹脂は、エマルジョン状態のオリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで構成され、
- 2-ピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、およびN-ビニル-2-ピロリドンのいずれか1種または2種以上からなる極性溶媒を、0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有していること
- 10 を特徴とする水性インク。
2. 前記極性溶媒として2-ピロリドンおよびN-アクリロイルモルホリンを含有する請求の範囲第1項記載の水性インク。
3. 少なくとも、着色剤と、光重合性樹脂と、光重合開始剤と、水性溶媒とを含有している光重合型の水性インクにおいて、
- 15 光重合性樹脂と反応する反応基を有する極性溶媒を含有していることを特徴とする水性インク。
4. 光重合性樹脂は、エマルジョン状態のオリゴマー粒子と、このオリゴマー粒子内に存在するモノマーとで構成されている請求の範囲第3項記載の水性インク。
- 20 5. 前記極性溶媒以外の高沸点有機溶剤からなる湿潤剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1乃至4項のいずれか1項に記載の水性インク。
6. 前記オリゴマーとしてウレタン系オリゴマーを、3重量%以上10重量%以下の範囲で含有し、
- 25 前記モノマーとしてジペンタエリスリトールポリアクリレート
- を、3重量%以上10重量%以下の範囲で含有し、
- 2-ピロリドンおよびN-アクリロイルモルホリンを、合計で0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有し、

光重合開始剤を 0.3 重量%以上 2.0 重量%以下の割合で含有し、エチレングリコールを 2 重量%以上 20 重量%以下の割合で含有し、着色剤として二酸化チタン粒子からなる顔料を、3 重量%以上 20 重量%以下の割合で含有することを特徴とする請求
5 の範囲 1 または 4 項に記載の水性インク。

7. 請求の範囲第 1 乃至 6 項のいずれか 1 項に記載の水性インクの製造方法において、

オリゴマーが水に分散されているエマルジョンにモノマーを添加して攪拌することにより、エマルジョン状態のオリゴマー粒子内
10 にモノマーを存在させる工程を行った後に、この工程で得られた液体に対して光重合性樹脂以外の成分を添加することを特徴とするインク製造方法。

8. 前記工程でエマルジョンにモノマーおよび光重合開始剤を添加して攪拌することを特徴とする請求の範囲第 7 項記載のインク製
15 造方法。

9. 請求の範囲第 1 乃至 6 項のいずれか 1 項に記載の水性インクをインクジェット装置で吐出することにより、被印字面に前記インクを所定形状に付着させた後、

被印字面に対して光照射を行うことにより、付着したインク中の
20 光重合性樹脂を重合させて着色剤を被印字面に固着することを特徴とするインクジェット印刷方法。

10. 紫外線照射により活性化される光重合開始剤を含有するインクを用い、前記光照射として紫外線照射を行うことを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載のインクジェット印刷方法。

25 11. 紫外線照度 $100 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で紫外線照射を行うことを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載のインクジェット印刷方法。

12. 請求の範囲第 9 乃至 11 項のいずれか 1 項に記載のインクジ

エット印刷方法で印字された印刷物。

13. 前記水性インクとして、二酸化チタン粒子からなる顔料を着色剤として含むものを用い、請求の範囲第9乃至11項のいずれか1項に記載のインクジェット印刷方法でプリント基板に印字を行うことを特徴とするプリント基板の製造方法。
- 5

14. 前記水性インクとして、二酸化チタン粒子からなる顔料を着色剤として含むものを用い、請求の範囲第9乃至11項のいずれか1項に記載のインクジェット印刷方法で印字されたプリント基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D11/00, H05K3/00, B41J2/01, B41M5/00, H05K1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D11/00, H05K3/00, B41J2/01, B41M5/00, H05K1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 11-87883, A (Teikoku Ink Seizo K.K.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claims; Par. Nos. [0027], [0030] (Family: none)	3, 5, 9-14 1, 2, 4, 6-8
X A	JP, 10-219158, A (Teikoku Ink Seizo K.K.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims; Par. Nos. [0013] to [0017], [0025], [0026]; example (Family: none)	3, 5, 9-12 1, 2, 4, 6-8, 13, 14
X A	US, 5623001, A (Scitex Corporation Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims (Family: none)	3, 9-12 1, 2, 4-8, 13, 14
A	JP, 11-172177, A (Goo Chem. Ind. Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99) (Family: none)	1-14
A	JP, 10-287035, A (Seiko Epson Corporation), 27 October, 1998 (27.10.98) (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2001 (16.04.01)Date of mailing of the international search report
01 May, 2001 (01.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C09D11/00, H05K3/00, B41J2/01, B41M5/00, H05K1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.' C09D11/00, H05K3/00, B41J2/01, B41M5/00, H05K1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 11-87883, A(帝国インキ製造株式会社) 30. 3月. 1999(30. 03. 99) 特許請求の範囲、【0027】、【0030】 (ファミリーなし)	3, 5, 9-14 1, 2, 4, 6-8
X A	JP, 10-219158, A(帝国インキ製造株式会社) 18. 8月. 1998(18. 08. 98) 特許請求の範囲、【0013】～【0017】、【0025】、【0026】、実施 例 (ファミリーなし)	3, 5, 9-12 1, 2, 4, 6-8, 13, 14
X A	US, 5623001, A(Scitex Corporation Ltd.) 22. Apr. 1997(22. 04. 97) Claims (ファミリーなし)	3, 9-12 1, 2, 4-8, 13, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子



4 V

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-172177, A(互応化学工業株式会社) 29. 6月. 1999(29. 06. 99) (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 10-287035, A(セイコーエプソン株式会社) 27. 10月. 1998(27. 10. 98) (ファミリーなし)	1-14